

#### (54) PREPARATION OF AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM HYPOCHLORITE WITH LOW SALT CONCENTRATION

(11) 59-8603 (A) (43) 17.1.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-116889 (22) 7.7.1982  
 (71) TOYO SODA KOGYO K.K. (72) TSUGIO MURAKAMI(1)  
 (51) Int. Cl. C01B11 06

**PURPOSE:** To obtain an aqueous solution of sodium hypochlorite with low salt concn. inexpensively and easily, by reacting crystal cake of calcium hypochlorite obtained by chlorinating milk of lime with a sodium salt to form a slightly soluble calcium salt in an aqueous solution.

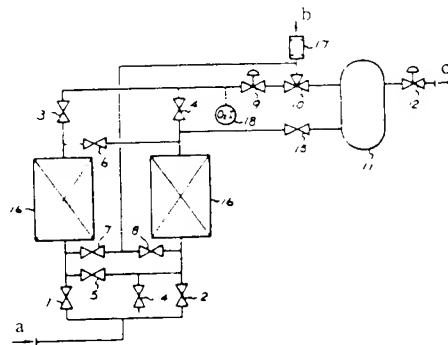
**CONSTITUTION:** Milk of lime is first chlorinated to precipitate crystal of compound of calcium hypochlorite, and the crystal is removed from the mother liquor to give wet cake. In the operation, the prepared crystal is preferably semibasic and or dibasic basic calcium hypochlorite, and the wet cake has about 10~50wt% water content. The wet cake is reacted with an aqueous solution containing about 5.5~23wt% calculated as  $\text{Na}_2\text{O}$  of sodium salt such as sodium hydroxide, etc. to form a slightly soluble calcium salt at about 40°C. The formed slightly soluble calcium salt is separated from the solution, to give an aqueous solution of sodium hypochlorite with low salt concn., having  $\leq$  about 2wt% sodium chloride content and high stability, containing no various kinds of impurities.

#### (54) CONCENTRATION OF NITROGEN

(11) 59-8605 (A) (43) 17.1.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-118064 (22) 7.7.1982  
 (71) OOSAKA SANSO KOGYO K.K.(2) (72) MASAKAZU UMEKI  
 (51) Int. Cl. C01B21 04, C01B13 02/ B01D53 04

**PURPOSE:** In concentrating nitrogen by pressure swing, to make quickly the concentration of nitrogen gas constant in restarting, by releasing a remaining gas in the inside of an adsorbing device having completed uniform pressure process in the direction opposite to the flow of a raw material gas to the outside of the system under reduced pressure.

**CONSTITUTION:** A raw material gas containing nitrogen gas and at least oxygen gas is alternately sent from the inlet valves 1 and 2 to the adsorbing device 16 packed with molecular sieve coke, the oxygen gas is selectively adsorbed on it, the prepared concentrated nitrogen gas is taken out from the discharge valves 3 and 4, and stored in the storage tank 11. In suspending the device, the valves 1, 2, 3, 4, 7 and 8 are closed, the uniform pressure valves 5 and 6 are opened, the system is in uniform pressure state. The valve 14 is then opened to operate the device, the pressure of the adsorbing device 16 is reduced to atmospheric pressure, and the remaining gas in the adsorbing device 16 is released to the outside of the system. While the valve 15 is opened, the gas in the inside of the adsorbing device 16 is purged by the concentrated nitrogen gas, the valves 11 and 15 are closed, so that the suspension operations are finished. Consequently, the feed of nitrogen gas with a given concentration can be carried out quickly in the restarting of the device.



#### (54) PREPARATION OF GRAPHITE INTERLAMINAR COMPOUND

(11) 59-8607 (A) (43) 17.1.1984 (19) JP  
 (21) Appl. No. 57-115916 (22) 2.7.1982  
 (71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) KAZUO YAMADA  
 (51) Int. Cl. C01B31 04

**PURPOSE:** In preparing a graphite interlaminar compound using concn. sulfuric

acid, an acid catalyst and a phosphate compound (e.g.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) as the reaction inhibitor. The aqueous solution of hydrogen peroxide containing a phosphate is uniformly blended with previously prepared slurry of natural graphite in a reactor and reacted. After the reaction is over, water etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—8607

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 31/04

識別記号

庁内整理番号  
7310--4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月17日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 黒鉛層間化合物の製造方法

⑯ 特 願 昭57—115916  
⑰ 出 願 昭57(1982)7月2日  
⑱ 発 明 者 山田和夫  
日立市鮎川町三丁目3番1号日

立化成工業株式会社桜川工場内  
⑲ 出 願 人 日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番  
1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

黒鉛層間化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 濃硫酸及び過酸化水素水を用いた黒鉛層間化合物の製造方法において、上記過酸化水素水に対して反応抑制剤としてリン酸塩水溶液を固形分として0.05～5.0重量部添加することを特徴とする黒鉛層間化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高温用、化学的不活性なガスケット、パッキン、バルブシート、パイプシーラントなどに使用される可撓性黒鉛製品の材料となる黒鉛層間化合物の製造方法に関する。

従来原料黒鉛を層間すなわちC軸方向にカサ比重比で高倍率に膨張せしめた、いわゆる可撓

は知られている。

すなわち黒鉛は炭素六員環の層状構造を有し面内の結合は145 kcal/molと大変強固であるが、これに対し層間結合(C軸方向の結合)は結合で4 kcal/molと弱く、適当な条件下において酸、アルカリ金属、ハロゲンなどが容易に黒鉛層間に侵入して炭素原子と結合し黒鉛層間化合物を形成する性質を有する。そして上記黒鉛層間化合物を急熱して層間の反応物をガス化して結合力の弱い層方向に膨張させると層間の虫状形の膨張物いわゆる可撓性黒鉛がえられる。そして上記黒鉛層間化合物の形成には通常黒鉛粒子の酸処理、たとえば発煙硫酸、濃硫酸、硝酸、発煙硝酸、濃硫酸と濃硝酸との混液、濃硫酸と塩素酸カリウム、過マンガン酸カリウム、クロム酸カリウム、重クロム酸カリウ

耐熱性良好で化学的不活性なガスケット、パッキンなどとして用いられる可撓性黒鉛製品

は知られている。上記中硝酸または硝酸塩を使用する製造方法

においては、反応に際し濃厚な $\text{Nox}$ が発生しやすく作業環境を悪化させるだけでなく公害上からも大きな問題となる。また重金属の過酸化、塩素系の過酸化物の使用においても腐食性がはげしく、自然発火性や爆発性を呈するばかりでなく腐水などに混入して公害をひき起こす危険性があり、これらの公害防止に多大の設備と費用を要し好ましくない。

上記に対し過硫酸と過酸化水素水を使用する方法は特開昭54-38292号公報に示されているように環境上や安全性から好ましい。しかしこの場合過酸化水素水は濃度が35重量%を超えると爆発する危険性が大きく、したがってその取扱いや保管に特別な配慮を要するので特に普通の場合35重量%以下の濃度の過酸化水素水を使用する必要がある。

さて濃度35重量%以下の過酸化水素水を過硫酸及び天然黒鉛のスラリー状混合物に添加し、黒鉛層間化合物を形成する場合に反応が極めてはげしく、過酸化水素水添加の場合にその周辺

- 3 -

黒鉛層間化合物の製造方法において、上記過酸化水素水に反応抑制剤として過酸化水素水に対してリン酸塩水溶液を固形分として0.05～5.0重量%添加することを特徴とする黒鉛層間化合物の製造方法に関する。

本発明に使用される過酸化水素水の濃度は20～35重量%である。20重量%未満であると層間化合物の形成が<sup>おこりにく</sup>な<sup>が好ましい</sup>で、35重量%を超えると爆発の危険性が<sup>おこる</sup>。

本発明のリン酸塩水溶液に使用されるリン酸塩化合物としては $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ のようなアンモニウム塩、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ のようなカリウム塩、さらに $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ のようなナトリウム塩などが用いられる。これらのリン酸塩化合物は水に可溶であり所定濃度の水溶液と

が瞬間的に反応し均一な層間化合物を形成させることが困難であることがわかった。そしてこの反応の制御はフラスコ的な小規模の場合には比較的容易であるが、量産規模となると極めて難しく、また再現性の点からも問題となる。反応速度を制御するためには反応系の温度を下げる方法が考えられるが、この場合の反応温度は70～80℃の高温でありこの温度を下げるには大がかりの装置が必要となり不経済である。

また過酸化水素水の濃度を下げる方法もあるが、例えば濃度を20重量%未満であると層間化合物の形成が著しく阻害され好ましくない。

本発明は上述の問題点を解決し、安全かつ安定した硫酸-過酸化水素水による黒鉛層間化合物の製造方法を提供することを目的とする。

発明者は種々実験を行なった結果、反応抑制剤としてリン酸塩化合物を使用することにより、反応が安定化し均一で再現性に優れた黒鉛層間化合物を製造しうることを見出した。

本発明は過硫酸及び過酸化水素水を用いた黒

- 4 -

重量%濃度の過酸化水素水に対しリン酸塩化合物の固形分として0.05～5.0重量%添加し均一に混合しておく。上記添加量が0.05重量%未満では効果が少なくまた5重量%を超えると生成した層間化合物の物性が悪化する。

さらに反応の均一化を図るため上記リン酸塩水溶液を添加した過酸化水素水を5～10℃の一定温度に保持して使用することが好ましい。

あらかじめ準備した天然黒鉛と過硫酸のスラリーに対し、リン酸塩化合物入り過酸化水素水を添加し均一混合反応させる。

なお層間化合物反応の反応程度は黒鉛層間に生成した反応物量を測定して知ることができる。

本発明の場合には黒鉛の表面に付着した水分などを除去した後300～400℃で1時間加熱した場合における前後の重量差を求め反応物

層間化合物の形成を促進する効果があるが、反応は安定ではない。上記リン酸塩水溶液を20～35

- 5 -

重量%濃度の過酸化水素水にリン酸塩化合物を添加し均一に混合しておく。上記添加量が0.05重量%未満では効果が少なくまた5重量%を超えると生成した層間化合物の物性が悪化する。

- 6 -

性も良好であるが反応物量としては重量の増加率で10%以上が好ましく、これより少ないものは特性不安定である。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

リン酸二水素ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )の30重量%水溶液を調整し、試水溶液を濃度28重量%の過酸化水素水にリン酸二水素ナトリウム固形分が1重量%となるように添加し8℃に保固した。

一方固定炭素分97重量%,灰分2重量%,揮発分1重量%で粒度分布において42メッシュにピークを有するノ連産の天然黒鉛100gを98重量%濃硫酸600gに均一に分散しスラリー状とした。これに上記の8℃に保固したリン酸二水素ナトリウムを含む過酸化水素水15gを添加反応させた。添加時の液温は約70℃であり、この液を60分放置反応させた後充分水洗し黒鉛層間化合物をえた。これの反応物量としての重量増加率は平均19.5%と大きくバラツキの少ない安定した反応物がえられた。

-7-

なお本実施例と対比するために同時に実施したリン酸二水素ナトリウムを含まない28重量%過酸化水素水を使用した場合には添加時に白煙と泡立ちを生じ、反応物量としての重量増加率は平均1.6%と少なく、熱処理による膨張も小さかつた。

#### 実施例 2

リン酸二アンモニウム( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )の50重量%水溶液を調整し、その他は実施例1と同様な方法で黒鉛層間化合物を作つた。これの反応物量としての重量増加率は平均21.4%と大きく安定した反応物がえられた。

このように本発明によると黒鉛を濃硫酸と過酸化水素水で処理し黒鉛層間化合物を製造する場合過酸化水素水の反応を抑制することができるので反応が均一化され層間における反応物量の大きいすなわち特性の良好な可撓性黒鉛製品用の黒鉛層間化合物を製造することができその効果は極めて大である。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

-8-

#### 手 続 補 正 書 (自発)

昭和 57 年 11 月 21 日

特許庁長官 殿

#### 1. 事 件 の 表 示

昭和57年 特許願第115916号

#### 2. 発 明 の 名 称

黒鉛層間化合物の製造方法

#### 3. 補 正 を す る 者

特許出願人  
名 氏 (445) 日立化成工業株式会社

#### 4. 代 理 人

〒160  
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号  
日立化成工業株式会社内  
電話東京 346-3111 (大代表)  
氏 名 (7156) 弁理士 若 林 邦 彦

(2) 同第2頁第11行に「可撓性黒鉛」とあるのを「膨張性黒鉛」と訂正します。

(3) 同第3頁第1行に「No x」とあるのを「NOx」と訂正します。

以 上

11 本願明細書第1頁第16行から第17行に

「可撓性黒鉛(膨張性黒鉛)」とあるのを

「膨張性黒鉛」と訂正します。